

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-273827

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月27日

B 29 C 63/02  
B 05 D 7/047729-4F  
8720-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 硬化組成物被覆施工法

⑮ 特 願 昭61-117456

⑯ 出 願 昭61(1986)5月23日

⑰ 発 明 者 横 山 朗 横浜市鶴見区東寺尾北台3-25  
⑰ 発 明 者 守 屋 久 男 横浜市神奈川区入江1-16-9-911  
⑰ 発 明 者 秋 山 村 年 高崎市貝沢町1142  
⑰ 出 願 人 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3-20  
⑰ 代 理 人 弁理士 吉 島 寧

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化組成物被覆施工法

## 2. 特許請求の範囲

水で濡れた又は湿潤状態下の被処理面に硬化組成物を被覆するに当り、フィルムの上に側縁末端に二重結合を有する硬化性樹脂を主体とする硬化組成物を塗布し、その上にネット又はクロスを置き、更にその上に硬化組成物を塗布する操作を少なくとも1回以上行った後、該硬化組成物の塗布面を被処理面に接着せしめて被覆し、フィルムの上からロール圧着することを特徴とする硬化組成物被覆施工法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、水で濡れた基材表面や湿潤状態下の基材表面、特に水中の大面积への側縁二重結合型硬化性樹脂組成物の被覆施工法に関する。

〔従来の技術〕

現在、ライニング、パテ、シーリング等に利用

されている樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂等があり、これらの樹脂はそれぞれ特長を活かして活用されている。

また、濡れた基材面、特に海水中の被塗装面に被覆する工法としては、通常は作業者がパテ状の樹脂を直接手で被装面に押しつけるようにして被装面と樹脂間の水を排除しながら塗り上げる工法が行なわれている。また稀にはハケ、ヘラあるいは圧送ローラーで塗布したり、水を排除しながら噴霧塗装する機械も開発されている。しかし、いずれの工法をとるにしても、被覆後の塗膜は波浪にさらされるため、樹脂がすみやかに硬化することが要求される。

一方、従来の水中硬化型樹脂は可使時間が30分程度、長いものでも2時間程度であり、作業現場においては樹脂の調合後、すみやかに使い切る必要がある。このような樹脂を使い、上述の塗装方法で大面积を被覆しようとしても作業途中で樹脂の硬化が始まるため、その都度樹脂の調合が必要

であり、作業性が悪く、均一な被膜が得られない。また樹脂の付着性の点で信頼性に欠けているなどの問題があり、改良が求められているのが実情である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述の通り、従来の水中硬化形樹脂は調合後短時間で使い切ってしまうなければならないため、一度に比較的小面積しか被覆できず、大面積を被覆しようとする、樹脂の調製作業が繁雑となり、また被膜の厚さが不均一となってクラックを生じやすくなったり、樹脂の付着性の点で信頼性に欠ける。更に、被覆面が未硬化の状態で波浪にさらされると被膜がけずり取られる等の問題がある。塗装する部分の水を排除して噴霧塗装する機械装置の開発も行なわれているが、未だ実用性に乏しい。

〔問題点の解決手段〕

本発明者らは、上述した実情に鑑みて、水で濡れた基材表面や湿潤状態下の基材表面への密着性および接着性にすぐれた樹脂による大面積の施工

法について、種々研究した結果、陸上における可使時間が比較的長く、且つ空気との接触が遮断された状態では硬化が促進されるような硬化組成物を用い、水で濡れた基材表面や湿潤状態下の基材表面への密着性および接着性にすぐれ且つ水中の大面積施工にも優れている施工法を見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は水で濡れた又は湿潤状態下の被処理面に硬化組成物を被覆するに当り、フィルムの上に側鎖末端に二重結合を有する硬化性樹脂を主体とする硬化組成物を塗布し、その上にネット又はクロスを置き、更に其の上に硬化組成物を塗布する操作を少くとも1回以上行った後、該フィルム上の硬化組成物の塗布物を塗布面を被処理面に接着せしめて被覆し、フィルムの上からロール圧着することを特徴とする構造物への硬化組成物被覆施工法である。

〔作用〕

本発明において用いられる側鎖末端に二重結合を有する硬化性樹脂とは、種々の方法によって製

- 3 -

造可能であるが、側鎖にヒドロキシル基を有するビニルポリマー又はオリゴマー（以下ポリマーという）にイソシアナート基及び末端不飽和基を共有する不飽和イソシアナート化合物を反応させたもの、側鎖にイソシアナート基を有するポリマーにヒドロキシル及び末端不飽和基を共有する不飽和モノアルコールを反応させたものが、その製造法の容易な点など容易に入手することができる利点があるが、その他のタイプのもの、例えば分子中にエポキシ基を有しているポリマーに不飽和酸を反応させたもの、側鎖にカルボキシル基を有するポリマーにグリシジル（メタ）アクリレートを反応させたもの、或いは酸無水物基を分子中又は側鎖に有するポリマーに不飽和モノアルコールを反応させたものなども本発明の側鎖末端に二重結合を有する硬化性樹脂として使用し得るタイプである。

これら側鎖二重結合型の硬化性樹脂は、側鎖に二重結合があるため、可使時間が調節が容易であり、大面積を一時に施工する場合に要する長時間

- 4 -

の可使時間（例えば5～10時間程度）を容易に設定できる特長がある。側鎖先端に二重結合を有する硬化性樹脂は濡れ面にも接着し、且つ酸素硬化性を有するため、空気中では硬化が遅く、作業時間を充分とることができる反面、フィルムに塗布して被覆面に圧着すると空気との接触が遮断され、硬化が促進される。特に水中においては硬化の促進が顕著である。

次に本発明の被覆施工法について図面を示して説明する。第1図において（イ）に示す如く、1はフィルムで、例えばビニール製、ポリエステル製の如きもので、可撓性のあるものが使用される。このフィルム1上の上に硬化組成物を塗布し、塗布層2を形成し次に12に示す如くその塗布層2表面にネット3又はクロス又は不織布（材質は天然または合成繊維あるいはプラスチック）を展開して配置し、更に（ハ）に示す如く、その上に硬化組成物の塗布層を形成する。硬化組成物の塗布量は総量で1～1.5 kg/m<sup>2</sup>であって、厚さは0.6～1 mm程度が好ましい。

- 5 -

—170—

- 6 -

次に(二)に示すように被処理物例えば鋼板4の表面上にフィルム1上に硬化組成物を塗布した塗布層5の塗布層表面が被処理面に接するようにして覆い、フィルム1の上からロール6で圧着して接着せしめる。(ホ)一夜放置後フィルム1を除去する。ロール圧着は水中で均一に圧を塗布層に加えることが必要である。

塗布後長時間放置しておくと、含有モノマーが揮発して塗布表面が非粘着になるので、なるべく早く施工するようにする必要がある。但し、非粘着になったから駄目ということはない。なぜならば、圧着することにより塗布表面の内側から粘着性樹脂が非粘着面を破って新たな粘着層を形成するからである。

本発明において、フィルムの上に水中硬化組成物を塗布し、その上にネットを置き、更にその上に水中硬化型組成物を塗布することにより塗布量を増大せしめることが可能となる。

又フィルム上に硬化組成物を圧着して被処理面に張り付けるため、一度に大面積を被覆すること

が出来極めて効率的である。更に水中でフィルムの上からロール圧着することによりフィルムに塗布された硬化組成物表面と、被処理面との間に介在する水は押し出され、両者の密着性を高めている。更にフィルムの上に一旦硬化組成物を展開塗布した後、ネットを置き硬化組成物を塗布することにより、塗布厚みを均一にすることが可能である該ネットは硬化組成物をフィルムに塗布する際の作業性の向上のためにも有効である。一般に被処理面にじかに塗布する場合は被処理面に対して被覆組成物塗布する厚さをコントロールすることは極めて困難である。

#### 【実施例】

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

側鎖二重結合型アクリルゴム(A)の合成

アクリル酸エチル80モル(%), アグリロニトリル15モル(%), 2-ヒドロキシエチルアクリレート5モル(%)なる組成の混合モノマー

- 7 -

をアニオン系活性剤を用い乳化重合し、塩析、水洗、乾燥して得られた側鎖にヒドロキシル基を有するアクリルゴム200部を、メチルメタクリレート300部に溶解した粘稠な溶液に、ヒドロキシエチルメタクリレート1モルとイソホロンジイソシアナート1.2モルとの付加物である不飽和イソシアナート35g, ヒドロキノン0.02g, ジブチル錫ジラウレート0.3部を加え、約70℃にて5時間、空気気流中で加熱撹拌すると、赤外分析の結果、遊離のイソシアナート基はほとんど消失し、側鎖二重結合型アクリルゴム(A)のメチルメタクリレート溶液が得られた。

#### 不飽和アルキッド(B)の合成

撹拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を備えた1ℓのセパラブルフラスコに、エポキシ樹脂として旭ダウ社のDER-330を350g, 3,5-キシレノール232g(エポキシ基1当量に対して水酸基0.95当量), ベンジルメチルアミン1.8gを仕込み加熱すると、110℃を越えたころより急速に発熱を開始するので、

- 8 -

冷却して160℃以上にならないようにする。

次いで150~160℃で5時間反応すると、赤外線分光分析の結果遊離のエポキシ基は完全に消滅したことが確認された。

次いでフマル酸110gを加え200~210℃で、窒素ガス気流中でエステル化すると、酸価は14.1となったので、ヒドロキノン0.12gを加え、金属バット中に注入、固化させた。

融点約110~115℃、暗褐色の不飽和アルキッド(B)が得られた。

平均分子量は4600であった。

次の配合物を混練し、パテ状の硬化組成物を得た。

側鎖二重結合型アクリルゴム(A)	30
不飽和アルキッド(B)	10
メチルメタクリレート	30
セメン	100
クメンハイドロパーオキシド	2
ナフテン酸コバルト(6%Co)	1

この硬化組成物を第1図に示すような水中の塗

- 9 -

- 171 -

- 10 -

装された鋼製壁面体の塗布面の破損部分を再塗装する場合であるが、まず破損部を清掃する。次にこの混練した硬化組成物をビニール布の上に展開塗布し、その上にネットを置き更に硬化組成物を塗布し、塗布量を1Kg/m<sup>2</sup>とし、破損部分に前記硬化組成物層の塗布面に接触するようにかぶせた後、ビニール面をロールで圧して硬化組成物層を破損面に圧着させた。水中で一昼夜後に硬化した。一昼夜後、ビニール布を剥したが被覆面は硬化して実用的に充分なものと判断された。

#### 実施例2

##### 側鎖二重結合型アクリルゴム(C)の合成

攪拌機、還流コンデンサー、ガス導入管、温度計を付した1ℓセパラブルフラスコに、アクリル酸ブチル75(モル%)、アクリロニトリル15モル(%)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート10モル(%)の混合モノマーを300g、メチルエチルケトン300g、アゾビスイソブチロニトリル2.5gを仕込み、窒素ガス気流中、60℃で10時間重合すると、重合率は98.2%

- 11 -

度計を付した1ℓセパラブルフラスコに、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物380g、フマル酸116gを仕込み、180~210℃窒素気流中でエステル化して酸価37.1の段階で中止、ハイドロキノン0.1gを加え金属製パットに注入、固化させた。

得られた不飽和アルキッドは融点約80℃、黄褐色の樹脂であった。

次の配合物を混練し硬化組成物を得た。

側鎖二重結合型アクリルゴム(C)	60部
不飽和アルキッド(D)の50%	
メチルメタクリレート溶液	40
白セメント	140
過酸化ベンゾイル	2
ジメチルパラトルイジン	0.2

この硬化組成物を使用し実施例1と同様の操作で破損壁面を補修し充分実用に耐えることが出来た。

#### 【発明の効果】

以上説明したように本発明施工法によれば硬化

に達したので、ハイドロキノン0.1gを加え中止した。

次でイソシアナートエチルメタクリレート30g、ジブチル錫ジラウレート3g、パラベンソキノン0.3gを加え、更に60℃で5時間反応すると、赤外分析の結果遊離のイソシアナート基は完全に消失したことが確認された。

還流コンデンサーを分溜コンデンサーに変え、当初メチルエチルケトン約120ccを溜出させた後、メタクリル酸イソブチル300g、メタクリル酸ジエチレングリコールエステル50gを加え、約200mmHgの減圧下に残存メチルエチルケトンを溜去する。

ガスクロマトグラフ分析で、残ったメチルエチルケトンが0.5(%)以下となった時点で、メタクリル酸メチル150gを追加し、側鎖二重結合型アクリルゴム(C)がモノマー溶液として得られた。

##### 不飽和アルキッド(D)の合成

攪拌機、分溜コンデンサー、ガス導入管、温

- 12 -

組成物を均一な厚さでしかも所定の厚さに被覆することが可能となる。しかも水中での被覆も容易に実施することが出来る。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の施工工程を示す説明図である。

出願人

昭和高分子株式会社

代理人

弁理士 吉島 寧



- 13 -

—172—

- 14 -

第 1 図

